



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 06 718 T2 2004.10.28**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 242 638 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 06 718.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP00/12505**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 985 156.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/044521**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.12.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **21.06.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.09.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **19.11.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.10.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C22B 3/42**

**C22B 15/00, C01B 7/13, C01B 9/06,
C22B 3/00**

(30) Unionspriorität:

MI992593 15.12.1999 IT

(73) Patentinhaber:

Bracco Imaging S.p.A., Mailand/Milano, IT

(74) Vertreter:

**Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos, 40593
Düsseldorf**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**DESANTIS, Nicola, I-20134 Milano, IT;
INCANDELA, Salvatore, I-20134 Milano, IT**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR WIEDERGEWINNUNG VON KUPFER AUS IODIERTE ORGANISCHE VERBINDUNGEN ENTHALTENDEN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung von Kupfer, das in Lösungen enthalten ist, die sich aus der Rückgewinnung von Jod aus industriellen Abfallströmen in der Herstellung von ionischen und nicht-ionischen jodierten Röntgenkontrastmitteln ableiten. Das Verfahren ist besonders wertvoll, wenn die oben erwähnten Abfallströme sich aus der Rückgewinnung von Jod durch Mineralisierung mit fein dispergiertem metallischem Kupfer und Kupferionenlösungen ableiten.

[0002] Die Rückgewinnung von Jod aus Lösungen, die jodierte organische Verbindungen enthalten, insbesondere ionische und nicht-ionische Röntgenkontrastmittel stellt sowohl die Lösung eines Umweltproblems als auch die Lösung eines ökonomischen Problems dar.

[0003] Jod muss in der Tat aus Abflüssen und Abwasserströmen, die sich aus der Herstellung von 2,4,6-Trijod-1,3-benzoldicarbonsäurederivaten ableiten, aufgrund seiner ihm eigenen hohen Kosten ebenso wie aufgrund des Bedarfs zur Verringerung der Umwelteinflüsse, die sich aus seiner Produktion ableiten, zurückgewonnen werden.

[0004] Gesetzliche Regulierungen in vielen Ländern führten zur Einführung sehr strenger Standards, wodurch die Anwesenheit organischer aromatischer Verbindungen in Abwasserströmen nämlich auf einige ppm herabgesetzt wurden.

[0005] Insbesondere erlaubt das italienische Gesetz keine Abwässer, die mehr als 0,4 ppm einer organischen aromatischen Verbindung enthalten: es ist daher notwendig, dass solche Moleküle unter Rückgewinnung des Jods zersetzt werden.

[0006] Dieses Problem ist seit geraumer Zeit bekannt, und eine Anzahl von Patentanmeldungen, die Verfahren zur Rückgewinnung des Jods betreffen wurden eingereicht (siehe zum Beispiel: WO 98/07661, WO 94/1 0083, EP 106934).

[0007] Genauer offenbart die EP 1 06934 ein Verfahren zur Mineralisierung von Jod, das das Erwärmen der zurückgewonnenen Lösungen, die ionische und nicht-ionische Kontrastmittel enthalten, für einen Zeitraum von 30 Minuten bis 2 Stunden bei einer Temperatur von 100–150°C in Gegenwart von starkem Alkali und Kupferionen oder fein dispergiertem Kupfer in Mengen im Bereich von 100–2500 ppm umfasst, was ein weiteres Umweltproblem darstellen kann.

[0008] Die Patentanmeldung WO 00/32303 offenbart ein Verfahren zur weiteren Verbesserung der Bedingungen für die Rückgewinnung von Jod aus in-

dustriellen Abwässern, die sich aus der Herstellung von ionischen und nicht-ionischen jodierten Röntgenkontrastmitteln ableiten.

[0009] Gemäß der erwähnten Patentanmeldungen kann das Jod durch die Verwendung von Oxidationsmitteln wie Mangandioxid, Natriumchlorat, Wasserstoffperoxid, Chlor, Natriumhypochlorit, Salpetersäure zurückgewonnen werden.

[0010] Trotz der verschiedenen Patente, die Verfahren für die Mineralisierung und Rückgewinnung von Jod betreffen, die von Kupferionen oder fein dispergiertem Kupfer Gebrauch machen, konnte das Problem der Rückgewinnung des Kupfers aus den Mineralisierungsendlösungen bislang nicht gelöst werden. Die Toxizität von Metallen ist in der Literatur gut dokumentiert und ihr Vorhandensein in industriellen Abwasserströmen kann potentielle toxische Wirkungen auf Tiere und das Leben im Wasser haben. In der Tat, während organische Verunreinigungen dem Abbau in harmlose Produkte unterworfen werden können, unterliegen die Metalle keinem Abbau und können sich daher in den Fettgeweben lebender Organismen anreichern, wobei Konzentrationen erreicht werden, die über denjenigen liegen, die ursprünglich in der Luft oder im Wasser existierten.

[0011] Um die Umwelt vor solchen Verunreinigungen zu schützen, unterliegt die Freisetzung von schweren metallhaltigen Abwasserströmen strengen Regulierungen.

[0012] Zum Beispiel erzeugt die elektronische und pharmazeutische Industrie große Volumen von industriellen Abwässern, mit besonders hohen Gehalten an Schwermetallen und Kupferionen. Diese Abwässer können nicht direkt in die Umwelt entlassen werden und müssen zuvor einer teuren Behandlung unterworfen werden, um die Verringerung ihres Metallgehaltes sicherzustellen,

[0013] Insbesondere das italienische Gesetz ist sehr streng soweit der Rückstandskupfergehalt, der in die Umwelt abgegeben wird, betroffen ist, wobei die maximale Toleranz auf insgesamt 0,4 ppm Kupfer in Abwässern einer industriellen Anlage herabgesetzt ist.

[0014] Das Verfahren, wie es in der oben erwähnten WO 00/32303 für die Rückgewinnung von Jod, das in Lösungen aus Abwässern enthalten ist, die sich aus der Herstellung von ionischen und nicht-ionischen Kontrastmitteln ableiten, offenbart ist, verwendet Kupferionen oder fein dispergiertes Kupfer als Katalysator in Mengen im Bereich von 100–2500 ppm, und dies kann ein Umweltproblem darstellen.

[0015] In der Literatur sind einige Verfahren zur Entfernung von Metallionen aus wässrigen Lösungen

bekannt, aber nicht aus Lösungen, die sich aus der Rückgewinnung von Jod aus Abwasserströmen in der Herstellung von ionischen und nicht-ionischen Röntgenkontrastmitteln ableiten.

[0016] Die US 51 22279 offenbart ein Verfahren zur Entfernung von Kupferionen aus einer Lösung, das eine Behandlung mit Eisen(II)-dithionat umfasst, um den entsprechenden Metallkomplex aus der Lösung auszufällen, wodurch die Abtrennung des Metalls erlaubt wird.

[0017] Weiterhin (siehe zum Beispiel: US 3640703, US 3790370, US 5783057) sind einige chemische Verfahren für die Rückgewinnung von Kupfer bekannt, die die Verwendung von Natriumsulfid oder Schwefelwasserstoff beinhalten.

[0018] Diese Verfahren sind zwar leicht im Labor durchzuführen jedoch industriell kaum durchführbar, da die Zugabe von Natriumsulfid oder Schwefelwasserstoff unvermeidbar einen schlechten Geruch ebenso wie eine hohe Verunreinigungsbelastung mit sich bringen.

[0019] Das US 4428773 offenbart ein Verfahren zur Behandlung und Rückgewinnung von Kupfer und Kupferoxid aus industriellen Abwässern, worin das Kupfer und Kupferoxid aus einer Lösung in alkalischem Medium gefällt werden.

[0020] Die US 4343706 offenbart ein Verfahren, worin Kupfer aus industriellen Abwasserströmen durch Ausfällen aus einer Lösung bei einem basischen pH und in Gegenwart von Eisenionen sowohl aufgrund ihrer reduzierenden Eigenschaften als auch aufgrund ihrer koagulierenden und flockenden Eigenschaften wiedergewonnen wird.

[0021] Analog offenbart die US 5472618 ein Verfahren zur Rückgewinnung von Kupfer, das die reduzierenden Eigenschaften eines Metalls wie Eisen bei saurem pH-Wert verwendet und die Rückgewinnung des ausgefallenen metallischen Kupfers am Ende der Behandlung erlaubt.

[0022] Einige Patente aus der galvanischen und metallverarbeitenden Industrie sind bekannt, die offenbaren (siehe zum Beispiel US 5200473, US H0001661, US 51 98021, US 4070281): die Verwendung von chelatisierenden kationischen Harzen zur Rückgewinnung von Metallionen aus Lösungen, die ein Metall, das zum Beispiel mit Cyanidionen komplexiert ist, enthalten.

[0023] Die US 5262018 offenbart ein Verfahren zur Rückgewinnung von Metallen aus Lösungen, die sich aus Peroxyverbindungen ableiten, das die Verwendung von Ionenaustauschharzen umfasst.

[0024] Ähnlich wird die Anwendung von Ionenaustauschharzen für die Rückgewinnung von Metallen in einigen Prozesspatenten (siehe z. B. US 5907037, US 4500396, US 5907037) offenbart.

[0025] Die erwähnte Literatur beschreibt jedoch Verfahren für die Rückgewinnung von sowohl metallischem als auch ionischem Kupfer, die für eine solche industrielle Anwendung beide nicht zufriedenstellend oder übermäßig teuer sind.

[0026] Es wurde nun überraschend ein Verfahren gefunden, und dies ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, worin es zusätzlich zur vollständigen Entfernung von Kupfer aus einer Lösung auch möglich ist, es in der Form eines Chlorids oder eines Sulfats zurückzugewinnen, sodass es im Mineralisierungsverfahren erneut verwendet werden kann.

[0027] Das Verfahren für die Rückgewinnung des Kupfers besteht aus mehreren Stufen, die durchgeführt werden unter Berücksichtigung des Gehalts an anorganischen Ionen und organischen Produkten in den Lösungen, die aus den industriellen Abwasserströmen aus der Herstellung von ionischen und nicht-ionischen jodierten Röntgenkontrastmitteln herrühren.

[0028] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren für die Rückgewinnung von Kupfer aus Lösungen, die sich aus der Rückgewinnung von Jod aus Produktionsabfällen ableiten, die aus der Herstellung von ionischen und nicht-ionischen jodierten Röntgenkontrastmitteln herrühren, wie im Anspruch 1 definiert.

[0029] Das Verfahren ist besonders geeignet, wenn sich die oben erwähnten Abfallströme aus der Rückgewinnung von Jod durch Mineralisierung mit fein dispergiertem metallischem Kupfer und Kupferionenlösungen ableiten und umfasst die folgenden Schritte:

1. Filtrieren der Lösung, die sich aus industriellen Abwasserströmen ableiten über chelatbildende Harze, die für die Entfernung von Kupfer geeignet sind;
2. Austausch des Kupfers und Regenerieren der Harze mit einer 10%-igen Salzsäure oder einer 10%-igen Schwefelsäurelösung.

[0030] Schritt 1 wird durchgeführt durch das Aufgeben auf Iminoessigsäure-, Aminophosphonsäure- oder Carbonsäure-Harzen und erlaubt es das Kupfer selektiv zurückzuhalten, während die metallfreie Lösung, die aus der Kolonne austritt, verworfen wird, wodurch Umweltprobleme vermieden werden. Geeignete Harze werden aus der Gruppe ausgewählt die besteht aus: Duolite C467®, Amberlite IRC 86® und IRC 748® oder kommerziellen Äquivalenten davon, die fähig zur selektiven Entfernung von Kupfer

sind.

[0031] Im Falle industrieller Abwässer, die hohe Konzentrationen von Chloriden, Jodiden, Sulfaten und organischen Verbindungen aufweisen, wird bevorzugt ein Vorbehandlungsschritt durchgeführt, um die Rückgewinnung des Metalls zu erleichtern und eine Fällung von Verunreinigungen, die die Harze verstopfen würde, zu vermeiden.

[0032] In diesem Fall beinhaltet das Verfahren die Vorbehandlung der Lösung aus den ablaufenden Flüssigkeiten der Herstellung von jodierten Röntgenkontrastmitteln, das die folgenden Schritte umfasst:

- a) Filtration über Nanofiltrationsmembranen, um die Jodide in dem Permeat zu erhalten, während Kupfer als komplexiertes divalentes Ion in dem Retentat zurückbleibt;
- b) Oxidation und Sublimation von molekularem Jod durch Behandlung der Permeatlösung.

[0033] Die Nanofiltration des Schritts a) erlaubt die Abtrennung divalenter Ionen von den monovalenten und von Verbindungen mit einem Molekulargewicht von oberhalb 150–300 Dalton von den Kleineren.

[0034] Polyamidmembranen mit einem 98%-igen MgSO_4 -Retentionskoeffizient, zum Beispiel DESAL5®, FILTEC® oder kommerziell erhältliche Analoge davon ermöglichen es, Natriumjodid und Natriumchlorid von den höher molekularen organischen Verbindungen, Phosphaten, Sulfaten und Kupfer als divalentem Ion abzutrennen.

[0035] Durch diese Technik wird das Jod in den Jodrückgewinnungsprozess gefördert, während der Rückstand behandelt wird, um das Kupfer zu entfernen.

[0036] Als hochmolekulare Verbindungen und di- und trivalente Ionen, die im Retentat verbleiben, wird eine Lösung erhalten, die frei von Jodiden und Chloriden ist, mit einer Konzentration von bis zu 100–5000 ppm Kupfer. Die Permeation von Jodiden und Chloriden kann durch die Verwendung eines Konduktometers aufgezeichnet werden.

[0037] Diese Operation stellt eine 80 bis 98%-ige Kupferrückgewinnungsausbeute bereit. Jodide werden durch die Zugabe eines Oxidationsmittels oxidiert, das aus den Folgenden ausgewählt wird: Mangandioxid, Natriumchlorat, Wasserstoffperoxid, Chlor, Natriumhypochlorit, Salpetersäure, bevorzugt Natriumchlorat oder Wasserstoffperoxid. Die Oxidationsmittelkonzentration kann im Bereich von 20 bis 50%, abhängig von der Konzentration der kommerziell verfügbaren Lösungen liegen. Die Oxidation kann bei einer Temperatur im Bereich von 20°C bis 100°C unter Atmosphärendruck oder höchstens 9 bar durchgeführt werden. Das Voranschreiten des Ver-

fahrens kann mit Hilfe des Redoxpotentials überwacht werden.

[0038] Am Ende der Oxidation wird das Jod vom Kupfer durch Sublimation durch Injektion von Dampf in die Mischung abgetrennt. Jod kann entweder durch einen Wäscher mit Wasser bei 17°C oder unter Verwendung von 30% (Gew./Gew.) Natriumhydroxid entfernt werden, das zur Disproportionierung in Jodid und Jodat dient.

[0039] Die erhaltene Lösung, die 100–2500 ppm Kupfer enthält, unterliegt nachfolgend der Behandlung zur Rückgewinnung des Metalls, wie es bereits in den Stufen 1 und 2 beschrieben ist.

[0040] In einigen Fällen kann die Anwesenheit von Sulfaten, Phosphaten und organischen Verbindungen große Packungsprobleme und die Ausfällung von festen Produkten im Harzbett verursachen, wodurch die Effizienz der Elution der Lösung nachteilig beeinträchtigt wird.

[0041] Um diese Probleme zu vermeiden und um die teerartigen Substanzen zu entfernen, kann eine vorherige Fällung dieser Substanzen durchgeführt werden durch Zugabe des gleichen Harzes, das zur Fixierung des Kupfers verwendet wird und anschließender Filtration der Suspension über Papier oder Sandfilter. Diese Operation ist ungeeignet, wenn die resultierende Lösung große Mengen von suspendierten Feststoffen enthält und das Volumen der Lösung, die zu behandeln ist, hoch ist.

[0042] Auf diese Weise ist die jodhaltige Lösung in dem Permeat (das nachfolgend oxidiert wird) und die Kupfer-enhaltende Lösung in dem Retentat enthalten.

[0043] Alternativ zu dem Fällungsschritt kann die Kupfer-enhaltende Lösung aus den industriellen Abwässern, die sich aus der Herstellung von ionischen und nicht-ionischen jodierten Kontrastmitteln ableiten über eine Vorkolonne mit einem Sandfilter filtriert werden, wodurch die suspendierten organischen Verbindungen entfernt werden, bevor das Verfahren der vorliegenden Erfindung durchgeführt wird.

[0044] Der Sand, der für diesen Zweck verwendet wird ist Quarz mit einer Partikelgrößenverteilung mit ungefähr 60% 0,2–0,8 mm oder Seesand mit einer Partikelgrößenverteilung mit ungefähr 95% 0,1–0,3 mm. Die Wahl hängt von den Eigenschaften des partikelförmigen Materials, das vor der Säulenbehandlung entfernt wird, ab. Der Sandfilter kann durch Zurückwaschen regeneriert werden.

[0045] Diese Operation ist notwendig, um einige organische Verbindungen zu entfernen, die wenn sie zusammen mit dem Natriumsulfat gefällt werden, die

Harze verstopfen, wodurch sie während der Lösungsp Perkolation und für den Metallrückgewinnungsschritt nutzlos werden.

[0046] Das Metall wird nachfolgend als Chlorid oder Sulfat während des Harzregenerierungsschrittes durch die Verwendung von einer 5–10 (Gew./Gew.) Salzsäure- oder Schwefelsäurelösung isoliert.

[0047] Die aus dem Regenerationsschritt erhaltene Lösung kann in den Mineralisierungsschritt entweder direkt oder nach Einengen zurückgeführt werden. Die Gesamtrückgewinnungsausbeute des Kupfers beträgt 80–90%. Die Lösungen, die sich aus diesen Behandlungen ableiten, besitzen eine Kupferrückstandskonzentration von nicht mehr als 1 ppm, bevorzugt nicht mehr als 0,4 ppm.

[0048] Auf diese Weise können angesichts der anderen Abwässer aus der Behandlung von Abfällen aus der Herstellung von Kontrastmitteln für die Rückgewinnung von Jod, kontaminierende Abwässer mit einem Kupfergehalt von unterhalb 0,4 ppm, welches der maximale durch das italienische Gesetz erlaubte Wert ist, zum Beispiel in eine Anlage für die biologische Behandlung von Abfällen gefördert werden.

[0049] Das Verfahren der Erfindung wird im Hinblick auf den experimentellen Teil genauer erläutert.

[0050] Das folgende Beispiel veranschaulicht die besten experimentellen Bedingungen, um das Verfahren der Erfindung durchzuführen,

Experimenteller Teil

Analytisches Verfahren für die Bestimmung des Kupfergehalts in der Lösung

[0051] Das Verfahren, das in „Colorimetric methods of analysis“ (kolorimetrische Analyseverfahren) von Foster Dee Snell, Cornelia T. Snell und Chester Arthur Snell: Band II A, Seite 74 beschrieben ist, wurde durchgeführt, das Neocuproin(2,9-dimethyl-1,10-phenanthrolin) verwendet.

[0052] Reagentien (Analysequalität): Neocuproin, Hydroxylaminhydrochlorid, 25% Gew./Gew. Ammoniak, 36% Gew./Gew. Salzsäure, Natriumcitrat, Chloroform, absolutes Ethanol.

[0053] Apparatur: Spektrophotometer, der die Extinktion bei 457 nm misst, mit mindestens 5 nm Bandenauflösung, 1 cm und 5 cm Quarzzellen. Verfahren: 20 ml einer Testlösung, die ungefähr 0,1 mg Kupfer enthielt, wurde mit 5 ml einer 10% Gew./Gew. einer wässrigen Hydroxylaminhydrochlorid-Lösung versetzt, 10 ml 30% Gew./Gew. einer wässrigen Natriumcitrat-Lösung wurden hinzugegeben, anschließend der pH auf 4–6 mit 36% Gew./Gew. Salzsäure

oder 25% Gew./Gew. Ammoniak eingestellt, 10 ml der zuvor hergestellten 1% Gew./Gew. Neocuproinlösung in absolutem Ethanol wurde zugegeben.

[0054] Die Lösung wurde in einem Trenntrichter mit 10 ml Chloroform extrahiert, und der Extrakt wurde mit 4 ml absolutem Ethanol versetzt.

[0055] Die Extraktion wurde an einem Rückstand mit 5 ml Chloroform wiederholt, Die beiden Extrakte wurden in einem 25 ml Klasse A-Becherglas kombiniert.

[0056] Die Extinktion bei 457 nm wurde mit dem Spektrophotometer mit 1 cm oder 5 cm Küvetten gemessen, wobei 0 für den Test abgelesen wurde, der als Blindversuch durchgeführt wurde.

[0057] Die Konzentration wird mit einer Kalibrierungskurve berechnet, die hergestellt wird mit hochreinem Elektrolytkupfer, wobei mit 0,4 ppm Kupfer unter Verwendung von 1 cm Zellen und mit 0,08 ppm Kupfer unter Verwendung von 5 cm Zellen begonnen wurde. Die Kalibrierungspunkte hingen vom Typ der durchzuführenden Konzentrationsaufnahmen ab.

Beispiel 1a

[0058] 105 kg einer Abwasserlösung aus der industriellen Iopamidol-Herstellung wurden mineralisiert unter Verwendung von 21 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Die Mischung wurde unter Zusatz von 30% NaOH (Gew./Gew.) auf pH 13 eingestellt und für sechs Stunden bei 120°C unter diesen Bedingungen gehalten.

[0059] Auf die Mineralisierung folgte das Einengen auf 45% des Ausgangsgewichts, um 48,1 kg einer Lösung zu erhalten.

[0060] Die resultierende Lösung enthielt 1% Natriumjodid, 6 Natriumsulfat-Decahydrat, eine CuSO_4 -Menge äquivalent zu 21 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 40% Natriumchlorid.

Beispiel 1b

[0061] 23 kg aus Beispiel 1a wurden mit 50%-iger Schwefelsäure auf pH 9 eingestellt und anschließend in eine Nanofiltrationseinheit gegeben, die aus einer Membran wie 8,36 m² Desal 5[®] bestand, und die Lösung wurde diafiltriert, wobei entionisiertes Wasser zur vollständigen Entfernung von Natriumjodid und Natriumchlorid zugegeben wurde. Die Entfernung wurde durch argentometrische Titration der Halogene überwacht.

[0062] Die resultierenden 23 kg Retentat, enthaltend 110 ppm Cu^{2+} wurden über 500 ml Amberlite IRC 748[®] Harz gegeben, das zuvor in die Säureform

mit 15% (Gew./Gew.) Schwefelsäure regeneriert wurde und anschließend mit 4% (Gew./Gew.) Natriumhydroxid deaktiviert wurde. Die Lösung wurde mit einer Geschwindigkeit von 8 Betten/Stunde eluiert, wobei der Kupfergehalt in dem Eluat unmittelbar überwacht wurde:

nach 5 L Cu^{2+} < 1 ppm
 nach 10 L Cu^{2+} < 1 ppm
 nach 15 L Cu^{2+} < 1 ppm
 nach 20 L Cu^{2+} 5 ppm
 nach 23 L Cu^{2+} 14 ppm

[0063] Der Cu^{2+} -Gehalt in dem Eluat beträgt 0,8 ppm.

[0064] Das Harz wird mit 25 L Wasser bei 50°C gespült, um die zurückgehaltenen organischen Verbindungen zu entfernen, und anschließend wurde mit 1 L einer 15% (Gew./Gew.) Schwefelsäure regeneriert.

[0065] Der Cu^{2+} -Gehalt in dem sofortigen Regenerationseluat ist wie folgt:

nach 150 mL Cu^{2+} < 5 ppm
 nach 300 mL Cu^{2+} < 5 ppm
 nach 450 mL Cu^{2+} < 5 ppm
 nach 600 mL Cu^{2+} < 5 ppm
 nach 750 mL Cu^{2+} 20 ppm
 nach 900 mL Cu^{2+} 2100 ppm
 nach 1050 mL Cu^{2+} 10200 ppm (Beginn des Waschens mit Wasser)
 nach 1 200 mL Cu^{2+} 5200 ppm
 nach 1 350 mL Cu^{2+} 3100 ppm
 nach 1 500 mL Cu^{2+} 37 ppm
 nach 1650 mL Cu^{2+} < 5 ppm

[0066] Eine zentrale 900 ml Fraktion mit einem 0,24% Kupfergehalt wird erhalten, die eingeeengt wird, um eine 10% Kupfersulfatlösung zu erhalten.

[0067] Kupferrückgewinnungsausbeute: 85,4%.

Beispiel 2

[0068] 23 kg der Lösung aus Beispiel 1a, enthaltend 110 ppm Kupfer, wurde mit 2 g Duolite C467®, das zuvor regeneriert wurde, um einige organische Verbindungen zu fällen, behandelt. Die Suspension wurde über einen Faltenfilter filtriert und mit 1 L Wasser gewaschen.

[0069] Die resultierende Lösung wurde auf 500 ml Duolite C467® zuvor regeneriert mit 1 N Salzsäure gegeben.

[0070] Die unmittelbaren Kupfergehalte wurden durch Elution aufgezeichnet:

nach 5 L Cu^{2+} < 1 ppm
 nach 10 L Cu^{2+} < 1 ppm
 nach 15 L Cu^{2+} < 1 ppm
 nach 20 L Cu^{2+} 17 ppm

nach 24 L Cu^{2+} 21 ppm

[0071] Durchschnittsgehalt im Eluat: 8 ppm Kupfer.

[0072] Das Harz wird regeneriert unter Verwendung von 1 L 1 N Salzsäure.

[0073] Die resultierende wässrige Kupferchloridlösung wird eingeeengt, um ungefähr eine 5% Lösung zu erhalten, die in dem Mineralisierungsverfahren wieder eingesetzt wird.

[0074] Kupferrückgewinnungsausbeute: 93%.

Beispiel 3

[0075] 23 kg einer Mineralisierungslösung, die 110 ppm Kupfer enthielt, erhalten in Beispiel 1a wurde auf pH 1 mit 50% (Gew./Gew.) Schwefelsäure eingestellt.

[0076] 30% (Gew./Gew.) Wasserstoffperoxid wird hinzugegeben, wobei das Redoxpotential mit einer Platinelektrode bei einer Temperatur von 60°C überwacht wurde. Die Zugabe wird fortgesetzt, bis ein stabiles Potential bei ungefähr 600 mV erreicht wird. Wenn das Potential diesen Wert übersteigt wird die Zugabe unterbrochen und Dampf in das System gefördert. Jod sublimiert und wird mit einem Wäscher mit Wasser bei 17 °C isoliert.

[0077] Am Ende der Operation wird das Vorhandensein von Jod durch Redox titration mit 0,1 N Thio-sulfat aufgezeichnet,

[0078] Die resultierende Lösung wird über ein 500 mL Duolite C467® Harz, das zuvor mit Salzsäure regeneriert wurde, gegeben.

[0079] Um ein Verstopfen der Säule zu vermeiden, wurde eine 50 mL Vorkolonne gepackt mit Sand verwendet. Quarzsand mit ungefähr 60 0,2–0,8 mm Partikelgrößenverteilung oder Seesand mit ungefähr 95 0,1–0,3 Partikelgrößenverteilung kann verwendet werden. Die Wahl hängt von den Eigenschaften des partikulären Materials, das vor dem Säulenschritt entfernt wird, ab. Der Sandfilter kann durch Zurückwaschen regeneriert werden,

[0080] Das resultierende Eluat besitzt einen Kupfergehalt von 1,5 ppm.

[0081] Das Harz wird mit 2 N Salzsäure regeneriert, wobei das gesamte Kupfer, das im Harz enthalten ist, isoliert wird.

[0082] Kupferrückgewinnungsausbeute: 92,2%.

[0083] Die Lösung wird direkt in den Mineralisierungsschritt zurückgeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Rückgewinnung von Kupfer aus Abfallströmen, die aus der Iodrückgewinnung durch Kupfermineralisierung von Lösungen aus Herstellungsverfahren von ionischen oder nicht-ionischen iodierten Röntgenkontrastmitteln stammen, das die folgenden Schritte umfasst:

- 1) Filtrieren der Lösung über chelatbildende Harze, ausgewählt aus Iminoessigsäure-, Aminophosphonsäure- oder Carbonsäureharzen, die zur Entfernung von Kupfer geeignet sind;
- 2) Austausch des Kupfers und Regenerierung der Harze mit 10%-iger Salzsäurelösung oder 10%iger Schwefelsäurelösung.
- 3) Recycling der erhaltenen Lösung entweder direkt oder nach Einengen in den Mineralisierungsschritt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Lösung einer Vorbehandlung unterworfen wird, die die folgenden Schritte umfasst:

- a) Filtration mit Nanofiltrationsmembranen, um Iodide in dem Permeat zu erhalten, während das Kupfer in Form eines komplexierten divalenten Ions in dem Retentat zurückgehalten wird;
- b) Oxidation und Sublimation von molekularem Iod durch Behandlung der Permeatlösung.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin Polyamidmembranen verwendet werden.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1–2, worin die Ausgangslösung einer vorläufigen Oxidationsbehandlung unterworfen wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, worin das Oxidationsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus: Mangandioxid, Natriumchlorat, Wasserstoffperoxid, Chlor, Natriumhypochlorit, salpetriger Säure, bevorzugt Natriumchlorat und Wasserstoffperoxid.

6. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Lösung einer vorhergehenden Fällung der festen Verbindungen unterworfen wird durch Zugabe des gleichen Harzes, das in Schritt 1 verwendet wird, und Filtration der erhaltenen Suspension.

7. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Lösung über eine Sandfilter-Vorkolonne filtriert wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen